

Process for the preparation of a dental prosthesis by slight solid phase fritting of a metal oxide based infrastructure

Patent Number: ☐ US4772436

Publication date: 1988-09-20

Inventor(s): TYSZBLAT MICHELE [FR]

Applicant(s): TYSZBLAT MICHELE [FR]

Requested Patent: ☐ EP0241384, A3, B1

Application Number: US19870057448 19870410

Priority Number (s): EP19860400781 19860411

IPC Classification: A61C5/10; A61C13/083; B06B3/00; C03C17/02

EC Classification: A61C13/00C, A61K6/06, C03C3/068, C03C3/087, C03C8/02

Equivalents: AU599096, AU7138387, BR8701674, CA1309845, DE3751344D, DE3751344T, ☐ EP0240643, ES2019563T, GR91300017T, JP1708408C, JP3074573B, ☐ JP63011149, KR9005271

Abstract

A method for manufacturing a dental prosthesis from a shaped, slightly solid phase fritted metal oxide infrastructure whose pores are impregnated with a glass by molding a tooth model from a linearly expanding molding mass and contacting the model with a slip of metal oxide particles which particles are agglomerated onto the model. The agglomerated metal oxide particles forming an infrastructure which is shaped and baked to effect dehydration and withdrawal of the model from the infrastructure before the fritting and glass impregnation of the infrastructure.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



DEUTSCHES
PATENTAMT

Übersetzung der
europäischen Patentschrift

87 EP 0 241 384 B1

10 DE 37 51 344 T 2

51 Int. Cl. 6:
A 61 C 5/10
A 61 C 13/083
A 61 C 13/00
A 61 C 5/08
A 61 K 6/06

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 37 51 344.3
86 Europäisches Aktenzeichen: 87 400 822.0
86 Europäischer Anmeldetag: 10. 4. 87
87 Erstveröffentlichung durch das EPA: 14. 10. 87
46 Veröffentlichungstag der Patentansprüche
in deutscher Übersetzung: 5. 9. 91
87 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 14. 6. 95
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 7. 3. 96

30 Unionspriorität: 32 33 31
11.04.86 FR 8640078

73 Patentinhaber:
Tyszbat, Michele, Courbevoie, FR

74 Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf, Groening & Partner, 80538
München

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

72 Erfinder:
gleich Anmelder

54 Herstellungsverfahren für Zahnprothesen und durch dieses Verfahren erzielte Prothesen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 37 51 344 T 2

DE 37 51 344 T 2

Herstellungsverfahren für Zahnprothesen und durch dieses Verfahren erzielte Prothesen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Zahnprothesen sowie die gemäß diesem Verfahren erhaltenen Prothesen.

Unter Zahnprothesen sind allgemein alle Teile zu verstehen, die zum Anbringen am Gebiß eines Patienten mit dem Ziel, das Gebiß ganz oder teilweise in seiner natürlichen Form wiederherzustellen, vorgesehen sind.

Bei den erfindungsgemäß hergestellten Prothesen kann es sich beispielsweise um periphere Kappen oder Kronen handeln, die auf einen natürlichen Zahnstumpf aufgebracht werden, oder um Prothesen, die allgemein als "Inlay" und "Onlay" bezeichnet werden und dazu bestimmt sind, eine partielle Veränderung eines Zahns wiederherzustellen, indem die Kavität, die sich durch einen Verlust der Zahnsubstanz ergibt, vom Prothetiker durch ein Teil gleicher Form ausgefüllt wird, oder um Brücken, bei denen es sich um Prothesen handelt, die gleichzeitig auf bestehenden Teilen von mindestens zwei Zähnen ruhen und ggf. einen oder mehrere fehlende Zähne ersetzen.

Verfahren zur Herstellung derartiger Prothesen sind bekannt, wobei es sich häufig um durch Schmelzen geformte Metallteile handelt, auf denen man bei hoher Temperatur eine Emaille fixieren kann, die der Prothese das Aussehen eines natürlichen Zahns verleiht.

Diese bekannten Prothesen weisen den Nachteil auf, daß ihre Herstellung schwierig und kostspielig ist. Außerdem sind sie aufgrund ihrer Metallkomponente nicht vollständig bioverträglich, und man stellt auf lange Sicht Korrosionserscheinungen an den Prothesen fest, die deren Ersatz notwendig machen.

CH-A-42 8088 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Zahnprothesen, bei denen das Metalloxid nach dem Brennen eine gegenüber den Mundflüssigkeiten undurchlässige Oberfläche zeigt. Diese Prothesen haben den Nachteil, daß sie nicht mit hinreichend genauer Formgebung erhalten werden können.

nen, um sie exakt an einen vorher präparierten Zahn anzupassen.

DE-B-14 91 042 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von künstlichen Zähnen, bei denen sich das Problem der Genauigkeit der Abmessungen nicht mehr stellt. Diese künstlichen Zähne weisen diskontinuierliche Metalloxidpartikel auf, die in einer kontinuierlichen Glasmasse dispergiert sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, Zahnprothesen herzustellen, die vollständig keramischer Natur sind und sehr gute mechanische Eigenschaften besitzen, wobei sie in bezug auf das Aussehen mit natürlichen Zähnen vergleichbar sein sollen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Prothesen weisen die biologische Verträglichkeit von keramischem Material auf. Ihre Herstellungskosten sind niedriger als bei derzeit herstellbaren Prothesen und sie passen sich mit sehr hoher Präzision an die Teile der natürlichen Zähne an, an denen sie befestigt werden müssen.

Unter "Keramik" versteht man auf dem Gebiet der Dentaltechnik nicht nur Produkte aus gebranntem Ton, sondern auch Produkte, die Emaille und Metalloxide, beispielsweise Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, enthalten. Mit dem Ausdruck "Metallkeramikprothesen" bezeichnet man wiederum Prothesen, die teilweise aus Metallen bestehen, die im allgemeinen in Form von Legierungen vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Zahnprothesen aus Keramik, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Modell des Zahns, der die Prothese erhalten soll, mit einer Formmasse, die sich während der Härtung geringfügig linear ausdehnt, hergestellt wird; daß eine Aufschlammung, bestehend aus einer wäßrigen Suspension von Metalloxidpartikeln, wie Aluminiumoxid- und/oder Zirkoniumoxidpartikeln, die einen Suspensionsstabilisator sowie gegebenenfalls ein Mittel zur Kontrolle des pH-Werts zugesetzt ist, hergestellt wird; daß das vorher hergestellte Modell des Zahns derart mit der Aufschlammung in Berührung gebracht wird, daß sich die Metalloxidpartikel auf der Oberfläche des Zahnmodells ansammeln, bis eine ausreichende Dicke erreicht ist; daß der Metalloxidschicht die äußere Form gegeben wird,

die dem Unterbau der Prothese verliehen werden soll; daß das Brennen des Zahnmodells, das auf diese Weise mit dem Unterbau auf Metalloxidbasis beschichtet ist, vorgenommen wird, um in einem ersten Schritt eine Dehydratisierung des Zahnmodells durchzuführen, die das Schrumpfen des Modells bewirkt, und daß dann eine leichte Sinterung in der festen Phase der Metalloxidpartikel erfolgt; und daß der auf diese Weise gesinterte Unterbau bei einer Temperatur mit einem Glas imprägniert wird, die ausreicht, daß alle offenen Poren, die der Unterbau besitzt, mit dem Glas gefüllt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird anschließend eine Beschichtung der äußeren Prothesenoberfläche mit einer Emaille vorgenommen, die mit der Natur des Glases, das zum Imprägnieren des Unterbaus diente, verträglich ist und die einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt wie das Glas.

Es ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren aus einer ersten Stufe, in der ein Unterbau oder Skelett gebildet wird, das aus einer Agglomeration von Metalloxidpartikeln, die durch leichtes Sintern in fester Phase vereinigt sind, gebildet ist, und aus einer zweiten Stufe besteht, bei der sämtliche Zwischenräume zwischen den Metalloxidpartikeln mit einem geschmolzenen Glas bedeckt werden, das vollständig das kontinuierliche Netz von Hohlräumen zwischen den gesinterten Metalloxidpartikeln ausfüllt.

Mit anderen Worten, die erfindungsgemäßen Prothesen bestehen aus einer vollständigen Überlappung der beiden kontinuierlichen Netze, von denen eines aus feinen, gesinterten Metalloxidpartikeln in fester Phase und das andere aus dem Glas besteht.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Zahnprothesen weisen hervorragende mechanische Eigenschaften auf. Überraschenderweise sind sie in bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften Produkten, die durch vollständiges Sintern der Metalloxidpartikel ohne Imprägnierung mit Glas erhalten worden sind, überlegen.

Bei der Formmasse, die erfindungsgemäß zur Herstellung des Zahnmodells bestimmt ist, kann es sich um Gips vom α -Typ aus einem Calciumsulfat-halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) ohne jeden an-

organischen Füllstoff handeln. Dieser Gips muß eine lineare Ausdehnung bei der Verfestigung (oder beim Abbinden) aufweisen, die vorzugsweise zwischen 0,1% und 0,4% liegt. Die Ausdehnung nimmt mit der Gipsmenge, die mit einer gegebenen Wassermenge zur Durchführung des Formgebungsvorgangs zugesetzt wird, zu. Sie nimmt auch durch Zufügen von Natriumchlorid (NaCl) oder von Celluloseether zu.

Diese Formmasse kann auch aus feuerfesten Füllstoffen, wie Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, im Gemisch mit einem Bindemittel, wie einem Natriumsilicat, einem Ethylsilicat, Ammoniumsulfat, Aluminiumphosphat, Natriumphosphat oder saures Ammoniumphosphat, bestehen.

Erfindungsgemäß muß die Formmasse des Modells für den Zahn bei ihrer Verfestigung eine geringfügige lineare Expansion aufweisen, die beispielsweise 0,1% bis 0,4% betragen kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das verwendete Metalloxid aus Aluminiumoxidpulver (Al_2O_3), das gegebenenfalls im Gemisch mit einem Zirkoniumoxidpulver (ZrO_2) in Mengenverhältnissen, die von Bedeutung sein können, vorliegt.

Ferner kann man erfindungsgemäß Zirkoniumoxid verwenden, das rein oder mit Yttriumoxid stabilisiert ist.

Die Aufschlämmung kann erfindungsgemäß erhalten werden, indem man 100 g der Metalloxidpartikel in 12 bis 20 g Wasser gibt und 0,05 g bis 0,5 g eines die Suspension stabilisierenden Mittels zugibt, bei dem es sich beispielsweise um einen Polyvinylalkohol, eine Acrylsäure, einen Celluloseester oder ein Natriumsilicat handeln kann.

Erfindungsgemäß ist es ferner bevorzugt, den pH-Wert der Aufschlämmung auf einen im wesentlichen neutralen Wert einzustellen, beispielsweise auf einen Wert von etwa 7 bis 8, indem man eine geeignete Substanz, wie Citronensäure, zugibt.

Vor der Anwendung der erfindungsgemäßen Aufschlämmung ist es bevorzugt, sie zu entgasen, indem man sie in einem unter Vakuum gehaltenen Behälter mit Ultraschall behandelt.

Erfindungsgemäß hat die erste Brennstufe des Unterbaus, der aus der Schicht der auf das Zahnmodell aufgebrachten Metalloxidpartikel besteht, die Hauptaufgabe, diese beiden Ele-

mente durch Schrumpfen der Formmasse, die das Zahnmodell bildet, zu trennen, was im Fall von Gips durch einen Verlust von mindestens einem Teil des Kristallwassers erreicht wird.

Eine derartige Dehydratisierung von Gips kann erreicht werden, indem man den auf das Gipszahnmodell gebrachten Unterbau aus Metalloxidpartikeln in einen Ofen bringt, dessen Temperatur langsam angehoben wird, beispielsweise um 1°C pro Minute bis zu einer Temperatur von etwa 180°C, wonach dann weiter auf etwa 330°C erwärmt wird, was rascher erfolgen kann.

In dieser ersten Phase der thermischen Behandlung trennt sich der Gips vom Unterbau aus Metalloxidpulver.

Erfindungsgemäß muß dann eine leichte Sinterung der Metalloxidpartikel in fester Phase so durchgeführt werden, daß man ein starres Gerüst mit offener Porosität erhält, das beim Sintern einer geringen Schrumpfung unterliegt, wobei diese Schrumpfung beispielsweise unter 0,4% liegt und durch die Ausdehnung, die das Zahnmodell bei der Verfestigung der Formmasse erfährt, ausgeglichen wird.

Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, daß es sich bei dieser Sinterung um eine leichte Sinterung handelt, die lediglich zum Ziel hat, die Metalloxidpartikel untereinander zu verbinden, ohne eine erhebliche Schrumpfung des Volumens des Unterbaus hervorzurufen.

Auf diese Weise erhält man erfindungsgemäß Prothesen, die sich in sehr hoher Präzision an den natürlichen Zahn anpassen.

Erfindungsgemäß hängt die thermische Behandlung, die die Erreichung des gewünschten Ergebnisses ermöglicht, gleichzeitig von der Temperatur, von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung, von der Zeitspanne, während der diese Temperatur aufrechterhalten wird, und von der durchschnittlichen Größe der Metalloxidpartikel ab.

So kann beispielsweise bei einer thermischen Behandlung von etwa 1 bis 3 Stunden die Temperatur 1050 bis 1150°C für Metalloxidpartikel mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 3,5 μm betragen.

Die Behandlungstemperatur kann bei Metalloxidpartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von etwa $8,5 \mu\text{m}$ auf 1250°C und bei Metalloxidpartikeln mit einer Größe von etwa $20 \mu\text{m}$ auf 1300 bis 1400°C gebracht werden.

Eine Steigerung der Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit bewirkt eine Verringerung der beim Sintern eintretenden Schrumpfung.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, keine Metalloxidpartikel zu verwenden, die eine zu hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Erfindungsgemäß lassen sich in vorteilhafter Weise Metalloxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 1 bis $5 \text{ m}^2/\text{g}$ verwenden.

Erfindungsgemäß ist es möglich, die Sinterungstemperatur unter Berücksichtigung einer schwachen Schrumpfung zu erhöhen, indem man dem Pulver aus Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumoxid andere Metalloxidpulver, wie Magnesiumoxidpulver (MgO), zusetzt. Dabei ermöglicht eine Zugabe von etwa $0,3$ bis 3% Magnesiumoxidpulver eine Erhöhung der Sinterungstemperatur um etwa 150°C .

Zu diesem Zweck kann man auch Lanthanoxidpulver (La_2O_3) oder Pulver aus anderen Oxiden, wie Yttriumoxid (Y_2O_3) oder aus Oxiden Seltener Erdmetalle verwenden.

Die Sinterung der Metalloxidpulver bei relativ niedriger Temperatur, beispielsweise bei einer Temperatur von 1050 bis 1150°C , bietet den Vorteil, daß man mit ähnlichen Öfen, wie sie derzeit auf dem Gebiet der Dentaltechnik eingesetzt werden, arbeiten kann.

Eine Erhöhung der Sinterungstemperatur der Metalloxidpartikel bietet den Vorteil, daß man die Imprägnierung des Unterbaus mit Hilfe eines Glases durchführen kann, indem man bei einer erhöhten Temperatur arbeitet, was bei der Wahl des Glases eine größere Vielfalt zuläßt, wobei es, wie nachstehend näher erläutert wird, allerdings erfindungsgemäß angezeigt ist, die Imprägnierung des Gerüsts der gesinterten Metalloxide mit dem Glas ohne eine Erhöhung der Schrumpfung aufgrund der Sinterung, die sich bei der ersten thermischen Behandlung ergeben hat, durchzuführen. Dies bedeutet, daß die Imprägnierung mit dem Glas bei einer Temperatur durchgeführt

werden muß, die mindestens der Sinterungstemperatur entspricht, und zwar während einer relativ kurzen Zeitspanne, die in der Praxis vorzugsweise 2 bis 4 Stunden nicht übersteigt, die aber von der Imprägnierungsdicke abhängt.

Erfindungsgemäß muß das Glas, das zum Imprägnieren des Gerüsts, das aus dem Pulver der gesinterten Metalloxide besteht, eine bestimmte Anzahl an Eigenschaften aufweisen.

Obgleich die Poren des erfindungsgemäßen gesinterten Metallgerüsts eine Größe von nur $0,3 \mu\text{m}$ aufweisen können, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß das Glas die Gesamtheit der Poren des Gerüsts imprägniert.

Hierzu ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß das Glas bei der Behandlungstemperatur die spezielle Eigenschaft aufweist, das Gerüst der gesinterten Metalloxide zu benetzen, was bedeutet, daß die Oberflächenenergie des Glases bei dieser Temperatur niedriger als die Oberflächenenergie der Metalloxydpartikel sein muß.

Diese Benetzungsfähigkeit des Glases kann erhöht werden, indem man ihm einen Bestandteil, wie Boroxid, Bleioxid oder Vanadiumoxid, zusetzt.

Erfindungsgemäß muß das Glas bei der in Betracht kommenden Temperatur eine geringe Viskosität aufweisen, was man durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse der verschiedenen Oxide erreichen kann, insbesondere indem man beispielsweise den Gehalt an Boroxid, Bleioxid oder Lanthanoxid erhöht.

Erfindungsgemäß darf die Reaktivität des Glases gegenüber dem Metalloxyd nicht zu hoch und nicht zu nieder sein. Dies wird erfindungsgemäß erreicht, indem man ein Glas verwendet, das zu Beginn Metalloxide, wie Al_2O_3 und/oder ZrO_2 , in einer Menge, die geringfügig unterhalb, jedoch nahe dem Sättigungswert des Glases bezüglich dieser Metalloxide bei der Imprägnierungstemperatur liegt, verwendet.

Erfindungsgemäß muß der Ausdehnungskoeffizient des Glases vorzugsweise unterhalb, jedoch in der Nähe des Ausdehnungskoeffizienten des Gerüsts der gesinterten Metalloxydpartikel liegen, so daß man eine gute Beständigkeit der Prothese gegen thermische Schockeinwirkungen erhält.

Man kann auf den Ausdehnungskoeffizienten des Glases einwirken, indem man beispielsweise zu dessen Erhöhung Natriumoxid, Kaliumoxid oder Lithiumoxid oder zu dessen Verringerung Siliciumoxid oder Titanoxid zusetzt.

Erfindungsgemäß kann das Glas zum Imprägnieren eine geringe Menge an Metalloxiden oder Metallen, z. B. bis zu 2%, enthalten, um der Prothese eine Färbung zu verleihen und so die Farbe des gesinterten Metalloxidgerüsts zu modifizieren.

Erfindungsgemäß erhält man durch Wahl eines Glases zum Imprägnieren, dessen Brechungsindex mehr oder weniger in der Nähe des Brechungsindex des gesinterten Unterbaus liegt, eine mehr oder weniger durchscheinende Prothese. Man kann auf diese Weise den Imprägnierungsindex des Glases variieren, um unterschiedliche optische Effekte zu erzielen.

Ferner ist darauf hinzuweisen, daß erfindungsgemäß das Glas zum Imprägnieren vorwiegend aus einer Mischung von Oxiden besteht, die nach der Verfestigung in einem völlig amorphen Zustand, wobei sie transparent ist, oder in einem mehr oder weniger kristallinen Zustand, wobei sie opalisierend ist, vorliegen kann.

Um die Imprägnierung des gesinterten Metalloxidgerüsts mit Hilfe des Glases durchzuführen, können erfindungsgemäß mehrere Techniken angewandt werden.

Man kann beispielsweise auf die äußere Oberfläche des Unterbaus der Prothese (d. h. auf die Oberfläche der Prothese, deren Form nicht durch das Zahnmodell festgelegt ist) eine wäßrige Glaspaste aufbringen, die dann, wenn sie auf eine geeignete Temperatur gebracht wird, schmilzt und spontan ins Innere des gesamten Volumens des Unterbaus diffundiert und dabei die Gesamtheit der Poren ausfüllt.

Man kann ferner erfindungsgemäß in einem Tiegel ein Bett aus Glaspulver anordnen, auf das man den Unterbau legt. Sodann wird die gesamte Anordnung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sobald das Glas geschmolzen ist, besetzt es aufgrund der Kapillärwirkung die Gesamtheit des Porennetzes des Unterbaus aus den gesinterten Metalloxidpartikeln.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die Oberfläche der Prothese, die in Kontakt mit dem Zahn kommen soll, nicht in

Kontakt mit dem geschmolzenen Glas steht und daß das Ausfüllen der in der Nähe dieser Oberfläche befindlichen Poren durch Kapillarwirkung ausgehend vom Inneren der Masse des Unterbaus aus den gesinterten Metalloxiden so erfolgt, daß kein überschüssiges Glas auf dieser Oberfläche verbleibt, was die Geometrie dieser Oberfläche verändern würde.

Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, den aus den mit Glas imprägnierten gesinterten Metalloxidpartikeln bestehenden Unterbau mit einen oder mehreren Emailleschichten mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften und unterschiedlicher Färbung zu überziehen, so daß die Prothese das Aussehen von natürlichen Zähnen erhält.

In diesem Fall ist es zweckmäßig, die Masse der Metalloxidpartikel, die das Zahnmodell vor dem Sintern bedeckt, zu modellieren, um ihm eine Form zu verleihen, bei der der erforderliche Platz für die Emaillierung verbleibt, die am Ende des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt.

Erfindungsgemäß ist es zweckmäßig, als Emaille vorzugsweise ein gefülltes Glas zu verwenden, dessen Ausdehnungskoeffizient im Vergleich zu dem des Unterbaus geringfügig niedriger ist und dessen Formgebung ausgehend von einem Pulver im Gemisch mit Wasser erfolgt, das der Formgebung unterzogen wird und dessen mechanische Verfestigung durch Sintern in flüssiger Phase erreicht wird.

Erfindungsgemäß kann man vorteilhafterweise eine Emaille aus einem alkalischen Borosilicatglas, das Aluminiumoxid enthält, verwenden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Zahnprothese, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten worden ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus einem Unterbau (oder Gerüst) besteht, der durch Sintern von Metalloxidpartikeln in fester Phase gebildet ist und ein kontinuierliches Netz darstellt, dessen Hohlräume mit Glas besetzt sind.

Nachstehend werden zum besseren Verständnis der Erfindung mehrere Ausführungsbeispiele beschrieben, die lediglich der Erläuterung dienen und keinen beschränkenden Charakter haben.

Beispiel 1

Herstellung einer umlaufenden Kappe oder Krone

Man verfährt zunächst gemäß der üblichen Technik zur Bearbeitung des Zahns und zur Abnahme von Abdrücken, die die Herstellung eines ersten Arbeitsmodells erlauben, das als Positiv die Form des Zahns, der die Krone aufnehmen soll, sowie der benachbarten Zähne und der Antagonisten darstellt.

Anschließend wird erfindungsgemäß ein zweites Zahnmodell hergestellt, das zur Aufnahme der Krone in einem Gips aus einer Mischung von 100 g Calciumsulfat-halbhydrat und 21 cm³ Wasser vorgesehen ist.

Wenn der das Zahnmodell darstellende Gips abgebunden hat und trocken ist, hat er sich um etwa 0,4% ausgedehnt. Er wird sodann in eine erfindungsgemäße Aufschlammung getaucht, die aus 100 g Aluminiumoxidpulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3,5 µm im Gemisch mit 13 cm³ Wasser mit einem Gehalt an 0,5 g Celluloseester, dessen Gemisch durch Zugabe von 0,07 g Citronensäure auf 7,6 eingestellt worden ist, getaucht.

Die Absorption von Wasser durch die Gipskapillaren verursacht eine Agglomeration von Aluminiumoxidpartikeln an der Oberfläche des Modells in einer Dicke, die von der Eintauchzeit in die Aufschlammung abhängt und die beispielsweise in der Größenordnung von 0,5 bis 1 mm oder darüber liegt, falls dies erforderlich ist.

Der Labortechniker kann die Dicke der Aluminiumoxidabscheidung mit Hilfe eines Pinsels, mit dem er die Aufschlammung an zu verstärkende Stellen bringt, oder mit Hilfe eines Spatels, mit dem er eine überschüssige Abscheidung beseitigen und die Kanten bearbeiten kann, modifizieren.

Auf diese Weise ist es leicht möglich, die Prothese zu formen, sobald die Aluminiumoxidabscheidung im wesentlichen die Konsistenz von Ton aufweist.

Der Techniker bringt sodann das Gipsmodell, das die auf diese Weise erzeugte Aluminiumoxidschicht trägt, in einen Trockenschrank, vorzugsweise in einen Vakuumtrockenschrank, um die Trocknung zu erleichtern, es sei denn er bevorzugt eine Trocknung an der Luft.

Die gesamte Anordnung wird sodann in einen Ofen gestellt, wo sie in einer ersten Stufe auf eine Temperatur von etwa 180°C unter Erhöhung der Temperatur um etwa 1°C pro Minute und sodann auf eine Temperatur von etwa 330°C gebracht wird, wobei die Gesamtdauer des Vorgangs beispielsweise 3 bis 5 Stunden betragen kann.

Auf diese Weise erfolgt eine Entfernung des Kristallwassers aus dem Gips und eine Trennung des Modells und des Unterbaus aus Aluminiumoxid.

Ohne Entnahme aus dem Ofen wird sodann die Temperatur innerhalb von 1 Stunde allmählich auf etwa 1100°C erhöht, wobei man diese Temperatur etwa 2 Stunden aufrechterhält.

Nach Abkühlung stellt man fest, daß das Gipsmodell stark geschrumpft ist und sich der Unterbau aus gesinterten Aluminiumoxidpartikeln für eine Bearbeitung ausreichend verfestigt hat.

Die auf diese Weise durchgeführte Sinterung erfolgt mit einer Schrumpfung von 0,3%, was die Ausdehnung des Gipsmodells des Zahns bei dessen Abbindung ausgleicht, wobei ein Spiel von 0,1% für das Einsetzen der Prothese verbleibt.

Um die erfindungsgemäße Imprägnierung mit Hilfe von geschmolzenem Glas durchzuführen, bringt man den Unterbau aus gesintertem Aluminiumoxid in einen Tiegel auf ein Bett aus Glaspulver mit folgender Gewichts zusammensetzung:

Siliciumdioxid (SiO_2)	20 g
Boroxid (B_2O_3)	19 g
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	20 g
Lanthanoxid (La_2O_3)	30 g
Calciumoxid (CaO)	5 g
Titanoxid (TiO_2)	4 g
Farbgebende Oxide	2 g

Man erhöht die Temperatur allmählich auf einen geringfügig unter 1100°C liegenden Wert, wobei man diese Temperatur 2 bis 3 Stunden aufrechterhält, um das geschmolzene Glas aufgrund der Kapillarwirkung in den Unterbau aus Aluminiumoxidpartikeln eindringen zu lassen, so daß es die Gesamtheit der Poren, die der Unterbau besitzt, ausfüllt.

Erfindungsgemäß wird die auf diese Weise vorgefertigte Krone anschließend durch Auftragen von mehreren Schichten aus Emaille, die folgende Gewichtszusammensetzung des Glases aufweist, emailliert:

Natriumoxid (Na_2O)	4,6 g
Kaliumoxid (K_2O)	7,6 g
Calciumoxid (CaO)	1,7 g
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	13,9 g
Siliciumdioxid (SiO_2)	65,5 g
Boroxid (B_2O_3)	6,7 g

Die farbgebenden Additive und die Füllstoffe, wie Zinnoxid, Siliciumdioxid (Quarz), Zirkoniumoxid oder Aluminiumoxid, variieren bei den aufeinanderfolgenden Schichten.

Sofern die erfindungsgemäße Prothese nicht zur Emaillierung vorgesehen ist, muß natürlich der Abscheidung aus Aluminiumoxidpartikeln auf dem Zahnmodell aus Gips eine Form verliehen werden, die der gewünschten äußeren Form der Prothese entspricht. Dies wird erreicht, indem man die Abscheidung aus Aluminiumoxidpartikeln gemäß üblicher Technik für Zahnprothesen modelliert.

Beispiel 2

Herstellung einer umlaufenden Kappe oder Krone

Man verfährt wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das zweite Modell des Zahns, das die Krone aufnehmen soll, aus einer Mischung mit folgender Zusammensetzung hergestellt wird:

Feuerfester Füllstoff aus Siliciumdioxid (SiO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3)	75 g
Magnesiumoxid (MgO)	10 g
Saures Ammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	15 g
Wasser	24 g

Die Aufschlammung besteht aus einer Mischung folgender Zusammensetzung:

Aluminiumoxid (Al_2O_3)	97 g
Magnesiumoxid (MgO)	3 g
Wasser	17 g
Polyvinylalkohol	0,25 g

Die Metalloxide weisen eine durchschnittliche Korngröße von 8 μm auf. Der pH-Wert der Zusammensetzung wird durch Zugabe von Picrinsäure auf 8 eingestellt.

Die Sinterung wird durchgeführt, indem man das Zahnmodell, das von der Metalloxidschicht umgeben ist, 1 Stunde auf eine Temperatur von 1250°C bringt.

Die Imprägnierung des auf diese Weise erhaltenen Unterbaus wird vorgenommen, indem man ihn 2 Stunden mit einem Glas der nachstehend angegebenen Zusammensetzung bei einer Temperatur von 1200°C in Kontakt bringt:

Siliciumdioxid (SiO_2)	10 g
Boroxid (B_2O_3)	12,5 g
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	20 g
Yttriumoxid (Y_2O_3)	20 g
Lanthanoxid (La_2O_3)	25 g
Titanoxid (TiO_2)	5 g
Calciumoxid (CaO)	5 g
Ceroxid (CeO)	2,5 g

Beispiel 3

Herstellung einer umlaufenden Kappe oder Krone

Man verfährt wie in Beispiel 1, wobei man das zweite Zahnmodell aus folgender Zusammensetzung herstellt:

Feuerfester Füllstoff aus Siliciumdioxid (SiO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3)	75 g
Magnesiumoxid (MgO)	10 g
Saures Ammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	15 g
Wasser	24 g

Man taucht dieses Modell in eine Aufschlämmung folgender Zusammensetzung:

Aluminiumoxid (Al_2O_3)	300 g
Wasser	20 g
Natriumsilicat	0,5 g

Die Aluminiumoxidpartikel weisen eine durchschnittliche Korngröße von 20 μm auf.

Die Sinterung wird etwa 2 Stunden bei einer Temperatur von 1300°C durchgeführt.

Die Imprägnierung wird mit einem Glas folgender Zusammensetzung durchgeführt:

Siliciumdioxid (SiO_2)	63 g
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	14 g
Calciumoxid (CaO)	23 g

Beispiel 4

Herstellung einer umlaufenden Kappe oder Krone

Man verfährt wie in Beispiel 1, wobei man das Zahnmodell aus Gips in eine Aufschlämme folgender Zusammensetzung taucht:

Aluminiumoxid (Al_2O_3)	80 g
Zirkoniumoxid (ZrO_2), stabilisiert mit Yttrium	20 g
Wasser	15 g
Polyvinylalkohol	0,1 g

Die Aluminiumoxidpartikel weisen eine durchschnittliche Korngröße von etwa $3,5 \mu\text{m}$ auf.

Die Zirkoniumoxidpartikel weisen eine durchschnittliche Korngröße von $0,5 \mu\text{m}$ auf.

Der pH-Wert wird durch Zugabe von Citronensäure auf den Wert 7 eingestellt.

Die Sinterung wird 3 Stunden bei einer Temperatur von 1150°C durchgeführt.

Die Imprägnierung des gesinterten Unterbaus wird mit einem Glas folgender Zusammensetzung durchgeführt:

Siliciumdioxid (SiO_2)	22 g
Boroxid (B_2O_3)	15 g
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	20 g
Zirkoniumoxid (ZrO_2)	2 g
Lanthanoxid (La_2O_3)	28 g
Calciumoxid (CaO)	7 g
Titanoxid (TiO_2)	3 g
Eisenoxid (Fe_2O_3)	2 g
Ceroxid (CeO)	1 g

Beispiel 5

Herstellung einer Prothese, die gleichzeitig mehrere Zähne betrifft

Zur Herstellung einer Prothese, die gleichzeitig mehrere Zähne betrifft, z. B. einer Brücke, verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 4, verwendet aber ein Modell, das die verschiedenen Zähne, die die Prothese aufnehmen sollen, umfaßt, wobei man die Abscheidung von Metalloxidpartikeln entsprechend der Form, die man der Prothese verleihen will, modelliert.

In den Beispielen 2 bis 5 kann man erfindungsgemäß eine Emaillierung mit aufeinanderfolgenden Schichten mit Gläsern folgender Gewichts zusammensetzung vornehmen:

Natriumoxid (Na_2O)	4,7 bis 4,2 g
Kaliumoxid (K_2O)	8,2 bis 6,8 g
Calciumoxid (CaO)	1,8 bis 1,5 g
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	15 bis 13 g
Siliciumdioxid (SiO_2)	62,8 bis 68 g
Boroxid (B_2O_3)	7,5 bis 6,5 g

Beispiel 6

Herstellung eines Teils zur partiellen Wiederherstellung

Diese Teile, die allgemein als "Inlays" und "Onlays" bekannt sind, dienen zur Ausfüllung von Kavitäten, die mit einem entsprechenden Freiwinkel im Zahn vorliegen.

Hierfür nimmt man einen Abdruck, der die Bildung eines positiven Zahnmodells aus Gips oder aus einem anderen porösen Material ermöglicht und bringt beispielsweise mit Hilfe eines Pinsels die Aufschlammung auf solche Weise in die Kavität des Modells, daß die Kavität mit einer ausreichenden Menge an Metalloxidpartikeln gefüllt ist, die man dann zur Wiederherstellung des fehlenden Zahnteils modelliert.

Sodann verfährt man gemäß den vorstehenden Beispielen, wobei man im allgemeinen die erhaltene Prothese nicht mit einer Emailleschicht überziehen muß.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Zahnprothesen aus Keramik, dadurch gekennzeichnet, daß ein Modell des Zahns, der die Prothese erhalten soll, mit einer Formmasse, die sich während der Härtung geringfügig linear ausdehnt, hergestellt wird; daß eine Aufschlämmung, bestehend aus einer wäßrigen Suspension von Metalloxidpartikeln, der ein Suspensionsstabilisator sowie gegebenenfalls ein Mittel zur Kontrolle des pH-Werts zugesetzt ist, hergestellt wird; daß das Modell des Zahns derart mit der Aufschlämmung in Berührung gebracht wird, daß sich die Metalloxidpartikel auf der Oberfläche des Zahnmodells ansammeln, bis eine ausreichende Dicke erreicht ist; daß der Metalloxidschicht die äußere Form gegeben wird, die dem Unterbau der Prothese verliehen werden soll; daß das Brennen des Zahnmodells, das auf diese Weise mit dem Unterbau auf Metalloxidbasis beschichtet ist, vorgenommen wird, um in einem ersten Schritt eine Dehydratisierung des Zahnmodells durchzuführen, die das Schrumpfen des Modells bewirkt, und daß dann eine leichte Sinterung in der festen Phase der Metalloxidpartikel erfolgt; und daß der auf diese Weise gesinterte Unterbau bei einer Temperatur mit einem Glas imprägniert wird, die ausreicht, daß alle offenen Poren, die der Unterbau besitzt, mit dem Glas gefüllt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend die Beschichtung der äußeren Prothesenoberfläche mit einer Emaille, die mit der Natur des Glases, das zum Imprägnieren des Unterbaus diente, verträglich ist, und die einen ähnlichen und vorzugsweise einen geringeren Aus-

dehnungskoeffizienten besitzt als das Glas, vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Emaille aus einem alkalischen Borosilikatglas, das Aluminiumoxid enthält, besteht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Formen des Zahnmodells mittels einer Formmasse erfolgt, die während der Härtung eine lineare Ausdehnung von etwa 0,1 bis etwa 0,4 % zeigt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse ein Gips ist, der aus einem keine mineralischen Füllstoffe enthaltenden Calciumsulfathalhydrat besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse aus einem feuerfesten Material wie Siliciumoxid oder Aluminiumoxid in Mischung mit einem Bindemittel wie Natriumsilicat, Ethylsilicat, Ammoniumsulfat, Aluminiumphosphat oder Natriumphosphat besteht.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Metalloxidpulver aus Aluminiumoxidpartikeln (Al_2O_3) besteht, die gegebenenfalls in Mischung mit Zirkoniumoxidpartikeln (ZrO_2) vorliegen.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlammung verwendet wird, die, bezogen auf die Metalloxide, zwischen ungefähr 0,05 und 0,5 Gew.-% eines die Suspension stabilisierenden Mittels, wie eines Polyvinylalkohols, einer Acrylsäure, eines Celluloseesters oder eines Natriumsilikats, enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Keramik durch Zusatz einer Substanz, wie Zitronensäure, auf einen Wert zwischen etwa 7 und etwa 8 eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlämmung, ehe sie auf das Zahnmodell aufgetragen wird, entgast wird, indem sie in einem unter Vakuum gehaltenen Behälter mit Ultraschall behandelt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn des Brennens des Zahnmodells, das die Schicht aus den Metalloxidpartikeln trägt, die Temperatur langsam erhöht wird, z.B. um 1°C pro Minute, bis zu einer Temperatur von etwa 350°C , und daß dann die Temperatur für eine Zeit, die ausreichend ist, um eine leichte Sinterung in der festen Phase der Metalloxidpartikel zu bewirken, auf einen Wert von mindestens 1050°C eingestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterbau während der Sinterung der Metalloxidpartikel geringfügig schrumpft, vorzugsweise um weniger als 0,4 %, was der Ausdehnung, die das Zahnmodell während der Härtung der Formmasse erfährt, entspricht.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterungstemperatur für Aluminiumoxidpartikel, deren mittlere Größe etwa $3,5\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, ungefähr 1050°C bis 1150°C ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung von Aluminiumoxidpartikeln, deren mittlere Größe etwa $8,5\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, bei einer Temperatur von etwa 1250°C durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung von Aluminiumoxidpartikeln, deren mittlere Größe etwa 20 μm beträgt, bei einer Temperatur von etwa 1300°C bis 1400°C durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Metalloxidpartikel mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 1 bis 5 m^2/g verwendet werden.

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung bei einer noch höheren Temperatur erfolgt, indem dem Pulver aus Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumoxid andere Metalloxidpulver wie Magnesiumoxid (MgO), Lanthanoxid (La_2O_3) oder Seltene Erdoxide beigemischt werden.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung des Unterbaus aus gesinterten Metalloxidpartikeln mittels eines Glases durchgeführt wird, das bei der Behandlungstemperatur eine Oberflächenenergie aufweist, die unterhalb der Oberflächenenergie der Metalloxidpartikel liegt.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Benetzungsfähigkeit des zur Imprägnierung verwendeten Glases durch Erhöhung seines Gehalts an einem Bestandteil wie Bleioxid, Boroxid oder Vanadiumoxid erhöht wird.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Imprägnierung des Unterbaus aus gesinterten Metalloxidpartikeln ein Glas verwendet wird,

das in seiner Zusammensetzung dieselben Metalloxide enthält wie die, die den Unterbau bilden, und daß diese in einer Menge, die geringfügig unterhalb, jedoch nahe dem Sättigungswert des Glases bezüglich dieser Metalloxide bei der Imprägnierungstemperatur liegt, verwendet werden.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung des Unterbaus aus gesinterten Metalloxidpartikeln mittels eines Glases erfolgt, dessen Ausdehnungskoeffizient niedriger als der des Unterbaus ist, aber in dessen Nähe liegt.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung des Unterbaus aus gesinterten Metalloxidpartikeln mittels eines Glases erfolgt, das z.B. bis zu 2 % Metalloxide oder Metalle enthält, um der Prothese eine Färbung zu verleihen und so die Farbe des gesinterten Metalloxidgerüsts zu modifizieren.

23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung des Unterbaus aus gesinterten Metalloxidpartikeln mittels eines Glases erfolgt, das hauptsächlich aus einer Mischung von Oxiden besteht, die nach der Verfestigung in einem völlig amorphen Zustand, wobei sie transparent sind, oder in einem mehr oder weniger kristallinen Zustand, wobei sie opaleszent sind, vorliegen.

24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung des gesinterten aus Metalloxiden gebildeten Unterbaus in der Nähe der Oberflächen, die mit dem natürlichen Zahn in Kontakt kommen sollen, dank der Kapillardiffusion des Glases durch das Innere des Unterbaus aus gesinterten Metalloxidpartikeln zustandekommt.

25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Undurchsichtigkeit der erhaltenen Prothese dadurch festgelegt wird, daß für die Imprägnierung des Unterbaus ein Glas benutzt wird, dessen Brechungsindex mehr oder weniger verschieden von dem des Unterbaus ist.

26. Keramikzahnprothese, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem durchgehend steifen Unterbau mit offenen Poren, der durch Sinterung von Metalloxidpartikeln in fester Phase gebildet ist und dessen Hohlräume mit Glas besetzt sind, besteht.

27. Prothese nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Emaille beschichtet ist, die aus einem aluminiumoxidhaltigen alkalischen Borsilikatglas besteht.